

Über die zwischenmolekularen Kräfte und Bandenver-
schiebungen des langwelligen Hauptmaximums bei der
Bildung von Molekularverbindungen zwischen FRIEDEL-
CRAFTS-Katalysatoren und p-Dimethylaminophenylpoly-
enaldehyden und p-Dimethylaminodiphenylpolyenketonen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Friedrich KÄSBAUER

aus

München

November 1957



Berichterstatter: 1. Prof.Dr.W.KRAUSS
2. Prof.Dr.G.-M.SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 18.Dezember 1957.

A u s z u g

Bei zwischenmolekularer Bindung sind prinzipiell zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. nicht lokalisierte intermolekulare Bindung (π -Komplexe)
2. lokalisierte intermolekulare Bindung (σ -Komplexe)

Im Falle der letzten Gruppe (2.) findet eine Wechselwirkung zwischen einem Atom des Donators und einem Atom des Acceptors statt. Nach BRIEGLEB und CHEKALLA (1) soll es in diesem Falle zu einer Verringerung des Abstandes der beiden Atome kommen - der Abstand ist kleiner als die Summe der Wirkungsradien - wodurch eine höhere freie Bildungsenergie (8-10 Kcal) und ein höheres Übergangsmoment auftritt. Die MULLIKANSche charge-transfer-Überlegung (2) kann bei solchen Verbindungen nur eine grobe Näherung darstellen, da der Abstand der Atome wesentlich verkleinert wird und dabei die kovalente Abstandsbildung der π -Elektronen im angeregtem Zustand nicht vernachlässigt werden darf.

In folgender Arbeit sind daher die Komplexe zwischen Donatormolekülen und den, vom Standpunkt der chemischen Reaktionskatalyse interessanten Elektronenacceptoren BF_3 , SbCl_5 mit und ohne "Kokatalysator" (CH_3COCl), sowie H_2SO_4 konz. in Eisessig an Polyen-Systemen mit zwei funktionellen Gruppen untersucht worden und mit den von KRAUSS und Mitarbeitern (3,4,5,6,7,8) schon früher vermessenen Komplexen der unsubstituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketonen verglichen worden. Bei allen diesen Komplexen treten durch einen Störungsausbreitungseffekt im Donatormolekül bei Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe innerhalb der vinylogenen Reihe bathochrome Bandenverschiebungen des langwelligigen Hauptmaximums in linearer Gesetzmässigkeit auf (s. KRAUSS und Mitarbeiter (3-8)). Bei Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen treten sowohl hypsochrome wie bathochrome Bandenverschiebungen auf. Alle diese Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, deren Gleichgewichte bestimmt wurden.

Ergebnisse

I. p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde $\text{CH}_3\text{N-Phenyl}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{-CHO}$ (n = 0 bis 3)

An Hand ver UV-Absorptionsspektren kann gezeigt werden, dass im Grundzustand - legt man das LEWIS-CALVIN-Diagramm zugrunde - diese innermolekularen ionoiden Verbindungen nicht der allgemeinen Gesetzmässigkeit der Verschiebung des langwelligen Hauptmaximums gehorchen wie die Polyensysteme mit nur einer funktionellen Gruppe. Es spielen hier ab den Gliedern $n = 2,3$ mesomere und sterische Effekte eine Rolle wie beim ähnlich gebautem ZINKE-Aldehyd (9). Aus den langwellig verschobenen Hauptabsorptionsbanden bei der Reaktion

Donator (Polyen) + Acceptor (FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator)

kann man den Angriffspunkt des Acceptors am bifunktionellen Donatormolekül in Abhängigkeit der Konzentration des Acceptors bestimmen und solche Komplexe spektrographisch charakterisieren.

A) Als Ergebnisse des Angriffspunktes des Acceptors sei festgehalten:

1. Mit reinem SbCl_5 findet eine Reaktion nur an der Aldehydgruppe statt, wobei eine bathochrom verschobene Bande gegenüber dem Grundspektrum auftritt. Dass in diesem Falle kein sterischer Effekt der Dimethylaminogruppe die Ursache ist, geht eindeutig aus Versuchen mit dem nachher besprochenen Dimethylaminodiphenylpolyenketonen hervor, bei denen der Angriff des reinen SbCl_5 zunächst am Stickstoff erfolgt.
2. In Gegenwart von $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ ist innerhalb der homologen Reihe eine Zweiteilung der Reaktionsweise zu beobachten:
 - a) Die Glieder $n = 0,1$ zeigen bei geringer SbCl_5 -Konzentration einen Angriff am Aminostickstoff und damit eine hypsochrome Bandenverschiebung gegenüber dem GSP.

- b) Die Glieder $n = 2,3$ zeigen keinen Angriff am Aminostickstoff, sondern nur an der Aldehydgruppe, wobei eine bathochrome verschobene Bande gegenüber dem GSP auftritt.
- c) In allen Fällen ist eine Bande des Doppelanlagerungsproduktes (N^+-O -Komplex) nicht zu fassen.
3. Die Reaktion $\text{Polyen} + \text{H}_2\text{SO}_4$ konz. in Eisessig ist ebenso zweigeteilt wie unter 2.) beschrieben.
- Ein Vergleich mit den Banden der unsubstituierten Phenylpolyenaldehyde ergibt, dass im Falle der Reaktion Donator + SbCl_5 das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffs an der Gesamtresonanz beteiligt ist. Das gleiche gilt, für die Reaktion Donator + $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$, wenn der konzentrationsabhängige Angriff des Reagenzes am Aldehydsauerstoff erfolgt.

B) Oscillatorenstärke und Extinktionskoeffizient

Da der Extinktionskoeffizient bei λ_{max} einer Bande im allgemeinen nur dann eine eindeutige Grösse ist, wenn auf das Molekül keinerlei sonstigen Einflüsse, wie Solvation etc. wirksam sind, ist hier die für eine Bande wesentlich unabhängigere Grösse der Oscillatorenstärke als mitbestimmendes Kriterium zugrundegelegt. Nach W. KUHN (10) muss die Oscillatorenstärke f eine lineare Funktion eines Grundwertes sein, wenn nicht Unstetigkeiten vorhanden sind. Man kann daher mit Hilfe der W. KUHNschen Annahme ebenso wie nach BAYLISS (11), H. KUHN (12), oder der klassischen Deutung, einen gewissen Schluss auf die Zahl der Resonatoren (z.B. Zahl der π -Elektronen) ziehen, was aus dem Extinktionskoeffizienten allein nicht möglich ist. In Tabelle 2 (der Originalarbeit) sind daher für eine Reihe von Verbindungen, sowohl im polaren wie unpolaren Zustand, Oscillatorenstärken zusammengestellt. Für olefinische Verbindungen im polarisierten Zustand ergibt sich der Wert je π -Elektron $f/N = 0,13$, im Grundzustand $f/N = 0,09$. Bei Verbindungen mit terminierendem Ring oder zwischengeschaltetem Ring ist die Deutung schwieriger: mit terminierendem Ring ist $f/N = 0,09$ (Ring = 6 π -Elektronen). Die f/N -Werte der Dimethylaminophenylpolyenaldehyde zeigen auch hier

wieder im GSP zwischen den Gliedern $n = 0,1$ und $n = 2,3$ einen deutlichen Sprung innerhalb der homologen Reihe, was als Beweis der Deutung für das nichtlineare Verhalten anzusehen ist.

C) Gleichgewichte

Im Zusammenhang mit den zwischenmolekularen Kräften, sowie der durch sie hervorgerufenen Änderungen im Resonanzsystem des Donators, gemessen an der Bandenverschiebung des langwelligen Hauptmaximums nach dem Roten, erscheinen solche Messungen von einiger Bedeutung. Sie geben einen quantitativen Hinweis für den katalytischen Primärvorgang organischer Reaktionen, insbesondere der Ionenkettenpolymerisation. Ausserdem ist für die FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren eine relative Aziditätsskala aufzustellen, wenn man für verschiedene Katalysatoren den gleichen Donator und das gleiche Lösungsmittel verwendet. Mit der Variation der Konzentration des zugegebenen Reagenzes tritt eine kürzer- und längerwellige Komplexbande auf, die einem Stickstoff- bzw. Aldehydsauerstoffkomplex zugeordnet werden muss. Der "ISOBESTISCHE PUNKT" solcher Gleichgewichtsbandenkurven gilt als Beweis für die Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtskonstanten wurden im Hinblick auf eine spätere Kinetik ermittelt. Trägt man, im Sinne der Reaktionsgleichung $D + (MeX_n)_n \rightleftharpoons D(MeX_n)_n$ (Komplex (1)) den $\log \frac{(DMeX_n)}{(D)}$ gegen

den p-Wert des Reagenzes auf, so ist aus der Neigung der Geraden ein Schluss auf den Exponenten n des Reagenzes zu ziehen, der hier $= 1$ ist.

Für die Reaktion mit Kokatalysator BY wurde nach der vereinfachten Gleichung gerechnet:

$$\begin{aligned} \frac{(DB^{\oplus} MeX_n Y^{(-)})}{(D)} &= K_{B2} \cdot K_{B1} \cdot \text{const.} \cdot (MeX_n) \\ &= K_{B4} (MeX_n) \end{aligned}$$

wobei

$(BY) = \text{const.}$ da $(BY) \gg (D)$ und (A)

Es gilt dann: $K_{B4} = K_{B2} \cdot K_{B1} \cdot \text{const};$

$$K_{B3} = \frac{K_{B4}}{\text{const}} \quad \therefore \log K_{B4} = p_{K_D} \text{ mit } K_D = \text{Dissoziationskonstante}$$

Als Reaktionsfolge wurden hier 2 gekuppelte bimolekulare Reaktionen angenommen und zwar:



D) Die Frage nach der Elektronenbeteiligung eines Phenylringes enstündig oder zwischengeschaltet in einem konjugiertem System wird einer näheren Betrachtung in der Darstellung des LEWIS-CALVIN-Diagramm gewidmet.

Für den terminierenden Ring sind aus energetischen Gründen 6π -Elektronen einzusetzen und nicht, wie aus der Wellenlängenverschiebung im Vergleich zu aliphatischen Aldehyden allein zu entnehmen wäre, nur eine oder 1,5 Doppelbindungen. Ein System mit Phenylring reagiert, verläuft man die Reaktionsgeschwindigkeit der Weiterreaktion, wesentlich langsamer als eines ohne diesen. Dies ist auch schon aus der Resonanzenergie zu entnehmen.

In dieser Arbeit wird daher ein zunächst qualitativer und im wesentlichen nur aus dem Experiment gewonnener Überblick gegeben, wie viele π -Elektronen für einen in Resonanz stehenden, terminierenden Ring einzusetzen wird. Dabei kann man, legt man Untersuchungen von PAULI und WALSH (13), LEWIS und CALVIN (14), SCHERER und Mitarbeiter (15) Isolationsstoffähnlichkeit der Molekülspektren; und WHITLAND (16) zugrunde, aus UV-spektroskopischen Daten von Ringpolymerverbindungen im Vergleich mit π -Elektronengleichem aliphatischen Verbindungen die Resonanzenergie solcher einfach gebauter Verbindungen angeben. Im Falle der Aminoaldehyde ist wegen der Verteilung des π -Elektronengases und des Fehlens von Vergleichsmaten eine Deutung vorerst nicht möglich. Für den Phenylring wurde daher formal 4π -Elektronen eingesetzt.

II. Dimethylaminodiphenylpolyenketone, $\text{CH}_3\text{N-Phenyl-(CH=CH)}_n\text{CO-Phenyl}$ (n = 1 und 2)

Aus den UV-spektroskopischen Daten wurde ein Vergleich der p-Dimethylaminodiphenylpolyenketone mit den unsubstituierten Diphenylpolyenketonen bei der Reaktion mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren durchgeführt. Als erster Komplex tritt hier bei niedriger Konzentration am Reagens immer der Ammoniumkomplex auf. Der Einfluss der Plusladung am Stickstoff auf das Restmolekül, also auf die Basizität der zweiten funktionellen Gruppe ($-\text{C}=\text{O}$) bei der nachfolgenden Oxoniumkomplexbildung mit Erhöhung der Konzentration des Reagenzes, wird aus dem, unter den selben Bedingungen erfolgten Angriff an der CO-Gruppe der unsubstituierten Diphenylpolyenketone in der Bildungskonstanten solcher Gleichgewichtsreaktionen gezeigt. Zur genaueren Charakterisierung solcher Komplexe wird wieder die Oszillatorenstärke und für die Gleichgewichtsreaktion der "ISOBESTISCHE PUNKT" herangezogen.

Das Dianlagerungsprodukt ist hier bei den Aminoketonen fassbar und eine Umlagerung dieses N^+-C -Komplexes ist den resonanzstabilisierten Ionenkomplex (Monolanlagerungskomplex an der CO-Gruppe) unter Freisetzung des Elektronenpaares am Stickstoff konnte beim p-Dimethylaminocinnamylacetophenon + CH_3COCl + SbCl_5 spektralphotometrisch verfolgt werden.

Vergleich der Aminopolyenketone mit den unsubstituierten Ketonen

Die Oxoniumkomplexbildung führt bei allen angewandten Reagenzien zu einer typischen Verschiebung der langwelligen Hauptabsorptionstendenz im Vergleich mit dem unsubstituierten Keton (GSF)

	nm	Kcal
p-DA-benzalacetophenon	17	5,4
p-DA-cinnamylacetophenon	15	3,8

Der hypsochrome Verschiebungseffekt ist beim Aminobenzalacetophenon um 1,5 Kcal grösser (Einfluss der Kettenlänge).

Bei den substituierten Polyenketonen verschiebt sich durch die

Einführung der Ammoniumgruppierung in para-Stellung das Gleichgewicht an der CO-Gruppe um ca. $-0,87$ bis $1,55$ pK_D -Einheiten gegenüber dem unsubstituierten Keton. Das bedeutet aber, dass die Basizität der CO-Gruppe durch die Plusladung auf dem Aminostickstoff um diesen Betrag kleiner wird.

L i t e r a t u r

- 1) BRIEGLEB, G. u.
CZEKALLA, J.,
Ztschr. Elektrochemie 58, 249 (1954)
59, 184 (1955)
Zwischenmolekulare Kräfte.
B. RAJEWSKI, Karlsruhe (1949)
- 2) MULLIKAN, R.S.,
J. Am. Chem. Soc. 74, 511 (1952)
72, 600 (1950)
J. Chem. Phys. 56, 800 (1952)
19, 514 (1953)
- 3) KRAUSS, W. u.
GRUND, H.,
Ztschr. Elektrochemie 58, 142 (1954)
58, 767 (1954)
59, 872 (1955)
- 4) KRAUSS, W.,
CASPERS, H. u.
KÄSBAUER, F.,
Ztschr. Analytische Chemie 154 (5), 333 (1957)
- 5) KÄSBAUER, F.,
Dipl.-Arbeit, Univ. München (1956)
- 6) CASPERS, H.,
Dipl.-Arbeit, Univ. München (1957)
- 7) KONSTANTOUROS, E.,
Dipl.-Arbeit, Univ. München (1958)
- 8) CASPERS, H.,
Dissertation, Univ. München (1958)
- 9) ZINKE, E.
(s. auch dazu
KÖNIG, W.,
u.a. A, 353, 380 (1907)
- 10) KUHN, W.,
Ztschr. Phys. Chemie B 30, 356 (1935)
Helv. Chim. Acta XXXI, 1787 (1948)
- 11) BAYLISS, N.S.,
J. Chem. Phys. 16, 287 (1948)
- 12) KUHN, H.,
Helv. Chim. Acta 34, 1308 (1951)
- 13) PRICE, W.C. u.
WALSH, A.D.,
J. Chem. Phys. 22, 5098 (1954) u.a.
J. Chem. Phys. 2, 256 (1955) u.a.
Pr. Roy. Soc. (A) 185, 176 (1946) u.a.
- 14) LEWIS, D.N. u.
CALVIN, M.,
Chem. Rev. 25, 279 (1939)
- 15) SCHEIBE, G. u.
Mitarbeiter,
B. 85, 867 (1952)
Ztschr. Elektrochemie 54, 403 (1950)
- 16) WHELAND, G.W.,
Resonanz in Organic Chemistry,
John Wiley & Sons, New York (1955)

Lebenslauf

Am 13. Februar 1925 wurde ich, Friedrich Georg KÄSBAUER, als Sohn des Oberpostsekretärs Franz Xaver KÄSBAUER und dessen Ehefrau Hedwig, geb. SCHÖNHOFER, in München, geboren.

Im April 1931 kam ich in München in die Volksschule und nach dem 7. Schuljahr trat ich in die Städtische Wirtschaftsaufbauschule in München ein. Nach Absolvierung dieser 3-jährigen Handelsschule, trat ich im März 1941 in die sechste Klasse der Rupprecht Oberrealschule in München über. Am Ende des 7. Schuljahres wurde ich im Mai 1943 zum Reichsarbeitsdienst und im August dieses Jahres zur Deutschen Wehrmacht eingezogen. Den Reifevermerk erhielt ich an der gleichen Schule im Februar 1944.

Infolge meiner zweiten Verwundung am 10. November 1944, die zu einer Kniegelenkresektion rechts führte, bin ich Schwerbeschädigter mit einer M.d.E. von 50 %. Im August 1945 erfolgte meine Entlassung aus amerikanischer Kriegsgefangenschaft.

Zur Ergänzung meines Reifevermerkes besuchte ich an der Universität München den 1. Förderungskurs, dessen Abschlussprüfung ich am 18. April 1948 bestand. Das Diplomvorexamen legte ich am 18. Juli 1951 ab. Das Diplomexamen für Chemiker bestand ich am 21. Januar 1955 ebenfalls an der Universität München. Anschliessend fertigte ich meine Diplom- und Doktorarbeit:

